RICERCHE FISICO-CHIMICHE SULLE ACQUE MINERALI DELLA MORBA E...

Carlo Matteucci



al Ch.mo Sig. P. Branchi
l'autore

RICERCHE FISICO-CHIMICHE

SULLE

ACQUE MINERALI DELLA MORBA

E

CONSIDERAZIONI

SOPRA L'ACIDO BORICO DEI SOFFIONI IN TOSCANA

DI

CARLO MATTEUCCI

(*Estratto dal* GIORNALE TOSCANO *di Scienze Mediche, Fisiche, e Naturali* *T. I. N.° 3. Anno 1841*).



PISA
TIPOGRAFIA NISTRI
1841

[illegible]
[illegible]

Pochi paesi in Europa meritano tanta considerazione, quanto la Maremma Toscana. Il Naturalista, l'Uomo politico, lo Storico, tutti ad un tempo vi trovano argomento di profonde investigazioni. Le saline e gli alabastri del Volterrano, i famosi lagoni di Monte Cerboli, le miniere di rame di Monte Catini, basterebbero ad occupare per molti anni un cultore di scienze naturali. Là, più che altrove, è dato ricercare le cagioni della mal'aria, studiarne le funeste conseguenze esercitate sopra la vita e sopra la sociale condizione; là tener dietro ai progressi della vasta bonificazione intrapresa dal Principe illuminato, che regge la Toscana: colà pure la storia ci mostra come la condizione libera dei primi abitatori della Maremma e la molta divisione dei terreni, contribuissero a popolare ed arricchire quei luoghi, resistendo in tal modo agli effetti del morbo locale. E dal come quei popoli venissero meno non tranne la scienza lume minore: le guerre civili che ne distrussero la libertà, l'uomo schiavo fattovi lavoratore, pochi e grandi padroni atti ad ogni altra cosa, che alla granda agricoltura dei nostri giorni, e solo dati alle lascivie e all'orgoglio, condussero la miseria e lo squallore, dove prima tutto spirava ricchezza e vita. E così al disperdersi delle popolazioni, allo estinguersi dell'industria agricola, seguitava maggiore lo infierimento nelle sorgenti del malore, e l'una causa generando ed incatenandosi coll'altra, giungeva a distruggere quasi ogni traccia di vita animale. Chi è colui che percorrendo oggi la Maremma Toscana, non senta l'animo aprirsi alle più dolci speranze, scorgendo con quanti sforzi d'industria, l'intelligenza e la umanità si uniscano per ridonare a quei luoghi la prima loro esistenza?

Rivedere la Maremma Toscana era vera consolazione per me, e di buon grado accolsi l'invito fattomi dal N. U. il sig. Francesco Lamotte, di visitare i rinomati Bagni della Morba

oggi da lui posseduti e restituiti con tanto zelo e fatica all'uso pubblico. La serie di ricerche fisico-chimiche sulle acque minerali della Morba che pubblico in questo scritto, che ho cercato di rendere meno imperfetto che mi sia stato possibile, valga a provare il molto conto in cui io tengo tutto ciò che riguarda la storia fisica della Maremma.

Lo studio delle acque minerali ha preso ai nostri giorni un'importanza assai maggiore di quella che aveva in addietro. Non è più unico scopo in tali ricerche quello di fissare il loro uso terapeutico; non è raro l'esempio di acque minerali celebratissime per guarigioni operate, nelle quali l'analisi non ha scoperto che sostanze indifferenti o quantità tenuissime di altre, che passano per medicinali. I grandi progressi della Geologia e soprattutto la scienza del calor centrale e dei vulcani, ricevono gran lume dallo studio delle qualità fisiche, e della chimica composizione delle acque minerali: ed io penso che non anche abbastanza furono a questo fine studiate. E per verità se si considerino le acque minerali come scandagli dei sottoposti terreni, agevol cosa è l'intendere come dalla loro natura dedur si possa quella dei terreni che attraversano e le interne reazioni che soffrono. Vorrei che una serie regolare di osservazioni fisico-chimiche si eseguisse sulle acque minerali ed in special modo sulle termali, e sono certo, che proseguite per molto tempo e nelle varie stagioni dell'anno, condurrebbero a risultati importanti. Le acque minerali della Morba meritano per la scienza una speciale e maggiore considerazione: escono a pochissima distanza dai soffioni che producono l'acido borico, e qualche cosa di comune aver debbono con questo grande fenomeno.

Nella Comunità di Castelnuovo di Val di Cecina e precisamente sulla riva del Torrente Possera, trovansi le sorgenti delle acque termali della Morba. Esisteva in questa situazione un antico Bagno posseduto dalla Repubblica Volterrana sino dal 1388, e verso quell'epoca ceduto alla Repubblica Fiorentina. Ne riassunse dipoi il dominio la Repubblica di Volterra, e fu al suo cadere soltanto, che i Bagni della Morba ritornarono proprietà fiorentina. In mezzo alle politiche turbolenze che tanto agitarono quelle contrade, venne meno ogni cura per il Bagno della Morba, e si racconta che nel 1617 erano le fabbriche in rovina, e soli tre bagni rimanevano abbastanza conservati.

Il Targioni nei suoi celebri viaggi vi trovò poche rovine dell'antica fabbrica, e non parla che di sole tre sorgenti. Al principio di questo secolo e precisamente nell'anno 1808, il Dottor Giovannelli di Castelnuovo attirò di nuovo l'attenzione sopra i Bagni della Morba, ed alcune sorgenti si trovarono intatte, non che alcune delle antiche tinozze. Oggi una regolare allacciatura di sorgenti, una più che comoda abitazione, un vasto locale di bagni circondato da amene passeggiate, formano della Morba uno stabilimento importante. Incoraggio il N. U. sig. Francesco Lamotte per il bene dell'umanità e pel suo vero interesse, a proseguire e persistere con quella attività e zelo con cui ha proceduto fino ad ora, e non esito un momento ad asserire, che il Bagno della Morba diverrà fra qualche anno uno dei primi d'Italia.

La celebrità de' Bagni della Morba è fissata da antichissimi documenti. Michele Savonarola, Ugolino de Monte Catini, Domenico Bianchelli di Faenza detto Mengo Faentino, Falloppio, Baccio ed altri molti, parlano a lungo di questi bagni, e levano a cielo la salutare loro attività. Si narra che Lorenzo De Medici e la consorte Clarice Orsini frequentassero questi bagni, e custodissero gelosamente con chiave la sorgente detta *del Cacio-Cotto*, di cui usavano.

Trovasi il Bagno della Morba sulla riva diritta della Possera ed in luogo abbastanza elevato. Si calcola quest'elevazione a circa 800 braccia sopra il livello del mare. Ho abitato questo luogo per varj giorni nel Settembre dello scorso anno, ed ho avuto cura di notare la temperatura delle diverse ore del giorno; la maggiore differenza dal massimo calore al minimo non superò mai 4°, 5 R. L'aria vi è generalmente secca, e la temperatura media da me trovata in que' giorni del Settembre fu di + 15 R. Una vigorosa vegetazione circonda il Bagno, ed è notabile la rapidità con cui crescono alcuni gelsi irrigati da una delle acque minerali detta di San Cammillo, in confronto di altri che non lo sono. È alla quantità abbondante di acido carbonico di cui è pregna quest'acqua, che è dovuta la sua influenza sulla vegetazione. Regna nel luogo e nelle vicinanze la maggiore salubrità, e ne fa fede la robustezza degli operaj della vasta fabbrica di Monte Cerboli. Basta di aver visitato una sola volta il Bagno della Morba, e di essersi così fatto una giusta idea della sua posizione, perchè non rimanga il più leggero timore della salute di quel luogo. La salubrità dello stabilimento della Morba e di tutta la Comunità è anzi un fatto importante da registrarsi

nella questione sulle cagioni della mal'aria. Prova questo fatto che la sola esistenza delle acque termali sulfuree e dei vapori solforosi, non basta a nuocere alla salute dell'aria.

Scaturiscono le acque della Morba da un terreno fatto di strati di macigno e di calce carbonata: la sola sorgente del Bagno di S. Michele, che quantunque sia fra quelle da me esaminate non appartiene però al Bagno della Morba essendone lungi di qualche miglio, esce fra strati di gabbro o serpentino.

Non entrerò in particolari sulle ricerche chimiche preliminari di ogni analisi quantitativa di acque minerali, e non dirò che poche parole del processo in questa tenuto.

Evaporata una certa quantità di acqua minerale, tirato il prodotto a secchezza, determino colla calcinazione la quantità delle sostanze organiche che vi si trovano disciolte: la presenza di queste sostanze è così variabile, è tanto incerto il processo con cui si determinano, che riguardo come approssimativi i risultati ottenuti.

Sciolgo il residuo calcinato in acqua stillata, rinnuovo più volte questa operazione, e lo separo in tal modo in due parti, una (A) solubile nell'acqua, l'altra (B) insolubile. Determino nella prima le quantità di cloro e d'acido solforico, e sottraendo dal totale prodotto (A) la somma dei solfati e dei cloruri, mi rimane il peso del carbonato di soda. In ognuno dei prodotti (A) ricerco sempre, col noto processo della carta amidata, la presenza del jodio. L'altro prodotto (B) è sciolto coll'acido nitrico, calcinato, di nuovo sciolto nello stesso acido diluito, e separato colla filtrazione dalla silice, dal solfato di calce ec. insolubili. Neutralizzo il liquido acido coll'ammoniaca o ne ottengo un precipitato di ferro, allumina, acido fosforico ec. Filtro di nuovo, ed aggiungo al liquido filtrato l'ossalato d'ammoniaca, e ricerco nel precipitato la stronziana. In fine ho la magnesia colla evaporazione e calcinazione del residuo. Il precipitato fatto nascere dall'ammoniaca è presto raccolto, sciolto da capo nell'acido idroclorico, precipitato di nuovo con un eccesso di potassa, con questa bollito, raccolto ancora sul filtro, e ancora sciolto nell'acido idroclorico: infine neutralizzatolo coll'ammoniaca e coll'idrosolfato d'ammoniaca, ottengo il ferro allo stato di solfuro di ferro, che infine riduco in ossido ferrico. Non trascuro mai l'indagine dell'acido idrofluorico e borico. Quanto alle sostanze gassose procedo coll' ebullizione: se ognuno che non il solo acido carbonico libero si ottiene, ma quello ancora che tiene sciolti allo stato di bi carbonati i carbonati in-

solubili, ed anche parte di quello dei bi-carbonati alcalini. Allorchè si volesse tutto l'acido carbonico libero e combinato, eredo potesse adoperarsi un processo che ho tentato sopra una sola delle acque della Morba. Consiste questo processo nell'introdurre nel recipiente preparato per l'ebullizione una certa quantità di acido tartarico o ossalico o altro, purchè solido e in grossi pezzi, contenuto dentro una carta alquanto grossa: così introdotto si deve chiudere e lutare immediatamente il recipiente. È certo che l'acido sciogliendosi a poco a poco col successivo riscaldamento, discaccerà tutto l'acido carbonico libero e combinato che si contiene nell'acqua. Gli altri gas rimasti dopo la determinazione dell'acido carbonico, si analizzano coll'eudiometro. Soglio preparare a quest'uso l'idrogene con un processo assai comodo, specialmente in quelle analisi che non sono fatte in un laboratorio. Verso una goccia di amalgama di zinco in una capsula piena di acido solforico diluito e vi rovescio un piccolo eudiometro. Introduco un filo di platino nel tubo eudiometrico, fo che tocchi l'amalgama, ed all'istante un torrente di bolle di gas idrogene si sollevano, e non ho che a ritirare il filo di platino perchè eessi lo sviluppo. L'idrogene solforato è determinato colla soluzione di nitrato d'argento dopo avervi aggiunta la quantità d'ammoniaca necessaria a disciogliere il cloruro, e col processo recentemente pubblicato da Dupasquier.

Ebbi dal sig. Lamotte l'incarico di analizzare dodici acque minerali: chiunque, anche poco abituato a conoscere tutta l'esattezza oggi voluta nelle analisi, è presto persuaso del moltissimo tempo richiesto da una tale ricerca. Non ebbi invece che soli due mesi, e in questo tempo non potevo certamente cessare dall'esercizio dei miei doveri e dalle mie proprie esperienze. Non alligna quindi in me la speranza di avere risposto a tutte le esigenze, giustamente rigorose, della Chimica moderna: credo però di avere soddisfatto al mio incarico colle analisi che ora pubblico. Di certo rimane con queste esattamente fissata l'applicazione terapeutica di tali acque: quanto prima lo potrò, ho in animo di ripetere le analisi fatte, e farò parte delle piccole differenze che troverò al sig. Lamotte, che sta raccogliendo tutto ciò che riguarda la storia fisica delle acque minerali dei suoi Bagni, per poi pubblicarlo.

Le dodici acque minerali analizzate possono, quanto alla loro composizione, dividersi in tre categorie, cioè: 1.° in una detta di S. Luigi, fredda, ferruginosa, abbondantemente carica di acido carbonico, e contenente bi-carbonato e solfato di soda,

e priva d'ogni traccia d'acido idro-solforico: 2.° in una seconda detta del Bagno di S. Michele, che classerò fra le acque termali, priva affatto d'acido carbonico e di bi-carbonato di soda, che contiene sciolto l'idrogene solforato, ha pochissima quantità di carbonato di calce e di magnesia, ed è carica in vece di clorari, e che per conseguenza deve annoverarsi fra le acque termali salate e sulfuree: 3.° in fine in altre dieci, tutte termali, più o meno cariche di acido carbonico e d'idrogene solforato, e contenenti il bi-carbonato e il solfato di soda. Le acque di questa classe sono termali, acidule, sulfuree.

Esporrò in tanti quadri le principali proprietà fisiche e la chimica composizione delle dodici acque analizzate.

Prima Serie.

ACQUA FERRUGINOSA DI SAN LUIGI.

Il sapore di quest'acqua è molto acido e sensibilmente ferruginoso. I sali che vi sono disciolti in una certa quantità e il molto acido carbonico che contiene, danno a quest'acqua una grande importanza terapeutica. Sarebbe utile d'introdurla in commercio, e diffonderla come si fa delle acque di Recoaro, di Staro ec.

È una sorgente abbondante. Ho notata la sua temperatura in diverse ore del giorno, e l'ho trovata variare sensibilmente dal mattino al mezzo giorno, rimanendo però sempre superiore di molti gradi alla temperatura atmosferica.

TEMPERATURA MEDIA	+ 21°,5 R
DENSITÀ (*)	1001,43.
Acido carbonico in un litro	827 cen.cub.
Idem in un chilogrammo di acqua (**)	1gramme,62900
Cloruro di sodio	0,gr02233
Solfato di soda	0, 00587
Carbonato di soda	0, 09400
Silice	0, 02351
Solfato di calce	0, 01175
Carbonato di ferro	0, 06231
Carbonato di calce	0, 58788
Carbonato di magnesia	0, 01988
Allumina	0, 02351
SOMMA DELLE SOSTANZE FISSE	0, 85114
Sostanze organiche	0,gr082

(*) Le densità furono determinate dopo aver lasciate le acque all'aria per qualche ora: contenevano però ancora molto acido carbonico.

(**) L'oncia equivale a 28187 milligrammi, e perciò = 28,gr267 il grammo = ɡ = 18 grani circa.

Seconda Serie.

ACQUA TERMALE DEL BAGNO DI SAN MICHELE.

Ha quest'acqua un sapore amaro, annerisce coll'acetato di piombo e col nitrato di argento, arrossa leggermente la carta di curcuma, e ritorna all'azzurro quella di tornasole fatta rossa. L'analisi però non vi scopra alcali libero nè carbonato alcalino, nè può esistervi per la presenza dei sali solubili di calce. Probabilmente vi si trova il solfuro di sodio che per l'ebullizione si converte in iposolfito, idrogene solforato, ed in solfato di soda. Si raccoglie quest'acqua in una vasca assai vasta, dal cui fondo essa scaturisce.

Ho analizzato l'aria che di tanto in tanto gorgoglia in grosse bolle, ed ho avuto in una prima esperienza azoto puro, in un'altra sopra 100 parti d'aria, 90 d'azoto, e il rimanente d'ossigene, con tracce d'idrogene solforato. Ciò che di più importante per la scienza mi ha presentato quest'acqua è stato il risultato della calcinazione del prodotto secco ottenuto coll'evaporazione. Raccolto questo residuo in una capsula di platino coperta di un vetro da orologio e riscaldato colla fiamma ad alcool di una lampada a doppia corrente, si è svolto da primo un forte odore ammoniacale, e poscia un vapore bianco abbondante, che si è condensato sul vetro. Finita la calcinazione, ho trovato delle lamine biancastre e cristallina sul vetro, che ho distaccate facilmente colla barba di una penna; poi ho lavato più volte il vetro e l'ho trovato corroso e *spulito*. Le laminette biancastre erano insolubili nell'acqua, ed evaporata l'acqua dopo avervi bollito il vetro da orologio, lasciò una piccola quantità, circa tre milligrammi, d'idroclorato d'ammoniaca. La pagliuzze lucenti pesavano quattordici milligrammi, ed avevano tutti i caratteri dell'*acido silicico* Questo fatto è di una grande importanza, giacchè ci porterebbe ad ammettere la presenza del fluore o di qualche combinazione di questo corpo. Ho tentato di ripetere una seconda volta questa ricerca, e devo confessare, che all'infuori dei prodotti ammoniacali che ottenni di nuovo, non ebbi più i fenomeni descritti e che ho detto doversi spiegare coll'esistenza del fluore in quell'acqua. D'altronde non ho esitato a riferire quell'unica osservazione, essendomi mancata in un'altra sola che ho potuto tentare, e non avendo alcun dubbio sulla esattezza di quella prima. Interessa assai di ri-

tentare l'esperienza operando sopra una maggiore quantità d'acqua.

Temperatura	+ 40,° . R	
Densità	1000,3	
Clorura di sodio		0,gr0857
Clorura di calcio		0, 0174
Solfato di soda		0, 0855
Solfato di calce		0, 0268
Carbonato di calce		0, 0077
Carbonato di magnesia		0, 0038
Silice		0, 0070
Somma delle sostanze fisse		0, 2239
Sostanze organiche	0,gr043	

Terza Serie.

Le dieci acque contenute in questa serie hanno tutte, quanto alla natura delle sostanze disciolte, una stessa composizione. La sola differenza nelle quantità, che passa dall'una all'altra, deve attribuirsi probabilmente a delle varie quantità di acqua dolce colle quali si mescolano, ed in questa ipotesi è facile spiegare come avvenga, che la proporzione delle sostanze disciolte sia varia in diversi tempi. Una di questa acque, denominata di San Francesco, mi ha dato una grande differenza nella proporzione delle sostanze disciolte in due analisi fatte in due tempi diversi. Le dieci acque di questa serie possono dirsi tutte termali, escono in abbondanza e specialmente quelle del Cacio-cotto, della Cappella, di San Cammillo, e di San Leopoldo; contengono tutte una quantità più o meno grande di acido carbonico e di bi-carbonato di soda. Lo zolfo vi si trova in piccola quantità allo stato d'idrogene solforato, ed in maggiore allo stato di solfato di soda: potrebbe ammettersi che vi esistessa in origine allo stato di solfuro, e che poi si scomponesse in ipo-solfito, idrogene solforato e in solfato. Questa ipotesi è anche favorita dai depositi di zolfo che allo stato di grande divisione s'incontrano scavando presso queste sorgenti. Ho trovato nell'acqua del Piano e della Cappella qualche segno appena sensibile della presenza del ferro. L'acido carbonico esiste in tutte queste acque e in una proporzione tanto più grande quanto più bassa è la loro temperatura. Oltre l'acido carbonico, è sciolto in queste acque un miscuglio di ossigene e di azoto, nel quale i due gas sono in proporzione ben diversa da quella in cui esistono nell'aria atmosferica: si direbbe aria spogliata in parte del suo ossigene. In cento parti di que-

sto miscuglio gassoso, rimasto dopo l'assorbimento dell'acido carbonico, vi sono 93.3 d'azoto puro, e 6,7 d'ossigene. Ho esaminato il gas che si solleva da alcune di queste sorgenti. In quello della Scala vi sono sopra 27' di miscuglio, 19 d'acido carbonico, e 7 d'azoto puro e un centimetro fra ossigene e idrogeno solforato. Il gas della sorgente di San Ferdinando è acido carbonico con soli tre centesimi di azoto puro. Da questa sorgente si innalza il gas in quantità abbondante, e non sarebbe difficile d'immaginare un apparecchio con cui raccoglierlo, come si fa alle sorgenti di Vichy, ed applicarlo poi alla preparazione de' bi-carbonati alcalini. Anche delle sostanze organiche stanno sciolte in tutte queste acque: e in quella di San Cammillo, e un poco anche nella sorgente della Perla che ho visto formarsi la *glairina* scoperta da Anglada. Il residuo che danno colla evaporazione, annerisce e svolge gas ammoniacali allorchè è calcinato.

ACQUA DI SAN LEOPOLDO.

Temperatura	+ 19.°5 . R		
Densità	1001,58		
Acido carbonico in un litro		280 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		0,gr527	
Cloruro di sodio			0,gr05687
Solfato di soda			0, 07201
Carbonato di soda			0, 22457
Silice			0, 00880
Carbonato di calce			0, 49520
Carbonato di magnesia			0, 08377
Somma delle sostanze saline			0, 94132
Sostanze organiche		0,gr032	

ACQUA DI SAN CAMMILLO.

Temperatura	+ 31°,5 . R		
Densità	1000,74		
Acido carbonico in un litro		287 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		0,gr587	
Cloruro di sodio			0,gr05549
Solfato di soda			0, 03900
Carbonato di soda			0, 18010
Silice			0, 02350
Carbonato di calce			0, 35860
Carbonato di magnesia			0, 08218
Somma delle sostanze saline			0, 74287
Sostanze organiche		0,gr030	

ACQUA DEL CACIO-COTTO.

Temperatura	+ 42° R	
Densità	1001,34	
Acido carbonico in un litro	189 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo	0, gr 382	
Cloruro di sodio		0,gr 04832
Solfato di soda		0, 00399
Carbonato di soda		0, 08877
Silice		0, 01410
Carbonato di calce		0, 35273
Carbonato di magnesia		0, 13874
Somma delle sostanze saline		0, 64665
Sostanze organiche	0,gr 084	

ACQUA DELLA CAPPELLA.

Temperatura	+ 28°,5 . R	
Densità	1001,28	
Acido carbonico in un litro	383 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo	0,gr 754	
Cloruro di sodio		0,gr 02445
Solfato di soda		0, 01135
Carbonato di soda		0, 02301
Silice		0, 01175
Solfato di calce		0, 02350
Carbonato di calce		0, 40564
Carbonato di magnesia		0, 04700
Tracce di ferro		
Somma delle sostanze saline		0, 54700
Sostanze organiche	0,gr 070	

ACQUA DELLA PERLA.

Temperatura	+ 37,5 . R	
Densità	1000,45	
Acido carbonico in un litro	272 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo	0,gr 535	
Cloruro di sodio		0,gr 04071
Solfato di soda		0, 01616
Carbonato di soda		0, 09000
Silice		0, 01175
Carbonato di calce		0, 23340
Carbonato di magnesia		0, 01763
Somma delle sostanze saline		0, 49963
Sostanze organiche	0,gr 020	

ACQUA DI SAN FERDINANDO.

Temperatura	+ 36°,5 . R		
Densita	1001,49		
Acido carbonico in un litro		243 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		0,gr478	
Cloruro di sodio			0,gr17630
Solfato di soda			0, 00070
Carbonato di soda			0, 05820
Carbonato di calce			0, 38040
Carbonato di magnesia			0, 14500
Somma delle sostanze saline			0, 76960
Sostanze organiche	0,gr011		

ACQUA DELLA SCALA.

Temperatura	+ 43° . R		
Densita	1001,38		
Acido carbonico in un litro		420 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		0,gr827	
Cloruro di sodio			0,gr03520
Solfato di soda			0, 05040
Carbonato di soda			0, 07040
Silice			0, 00840
Solfato di calce			0, 01680
Carbonato di calce			0, 22560
Carbonato di magnesia			0, 10150
Somma delle sostanze saline			0, 514,50
Sostanze organiche	0,gr003		

ACQUA DI SANTA DESIDERATA.

Temperatura	+ 24° R		
Densita	1001,49		
Acido carbonico in un litro		420 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		0,gr827	
Cloruro di sodio			0,gr05043
Solfato di soda			0, 01170
Carbonato di soda			0, 03700
Silice			0, 05290
Solfato di calce			0, 01170
Carbonato di calce			0, 31730
Carbonato di magnesia			0, 08250
Somma delle sostanze saline			0, 76930
Sostanze organiche	0,gr070		

ACQUA DEL PIANO.

Temperatura	+ 30° R		
Densità	1001,04		
Acido carbonico in un litro		587 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		1,gr156	
Cloruro di sodio			0,gr0588
Solfato di soda			0, 0156
Carbonato di soda			0, 0195
Silice			0, 0007
Solfato di calce			0, 0097
Carbonato di calce			0, 4311
Carbonato di magnesia			0, 1077
Tracce di ferro			
Somma delle sostanze saline			0, 6521
Sostanze organiche	0,gr107		

ACQUA DI SAN FRANCESCO.

Temperatura	+ 35,5 R		
Densità	1001,45		
Acido carbonico in un litro		403 cm. cub.	
Idem in un chilogrammo		0,gr703	
Cloruro di sodio			0, 1293
Solfato di soda			0, 0129
Carbonato di soda			0, 1175
Silice			0, 0170
Carbonato di calce			0, 2280
Carbonato di magnesia			0, 1058
Somma delle sostanze saline			0, 6711
Sostanze organiche	0,gr069		

Questa stessa acqua di San Francesco analizzata una seconda volta, cioè due mesi dopo l'epoca in cui fu fatta l'analisi che ho riportato, mi ha date delle proporzioni ben diverse. Nella stessa quantità d'acqua ho trovato 235mg di prodotto insolubile, e 40mg di prodotto solubile, e questi ultimi composti di cloruro di sodio, 0,gr010; di solfato di soda 0,003; di carbonato di soda 0,gr026.

Non ho riportate in queste analisi le cifre rappresentanti le proporzioni dell'idrogene solforato. Colla ebullizione di una quantità non grande d'acqua non ho potuto ottenere dei volumi abbastanza grandi di questo gas da citare con confidenza. Lo stesso dirò dei precipitati ottenuti col nitrato d'argento. Ho adoperato l'elegante processo di M.r Dupasquier, che consiste nel versare una soluzione alcoolica determinata di jodio nell'acqua, dopo avervi aggiunto alcune gocce di solu-

zione limpida d'amido. L'amido comincia a colorarsi allorchè ha cessato il jodio di scomporre l'idrogene solforato. Con questo mezzo ho potuto stabilire che l'idrogene solforato è in maggior quantità nelle acque della Scala e di S. Michele; vengono poi l'acque di Santa Desiderata e quelle della Perla, e infine il Cacio Cotto, San Cammillo, San Francesco, San Ferdinando, e San Leopoldo. Le sorgenti della Cappella e di San Luigi sono prive affatto d'idrogene solforato.

Non termioerò l'esposizione di queste ricerche senza alcune considerazioni sopra la composizione delle acque della Morba, dirò primieramente della loro temperatura. L'influenza del calore solare sulla temperatura dell'acqua ferugginosa di San Luigi, mostra abbastanza scorrere quell'acqua a poca profondità, e mescolarsi fors'anche con qualche vena di acqua fredda. Secondo che se ne prende la temperatura di buon mattino, o alle due dopo mezzo giorno, si trova una differenza che ascende a circa 2°. Le altre acque della Morba hanno tutte una temperatura costante qualora sia presa per tutte con egual metodo: convieoe perciò immergere la bolla del termometro più addentro nella sorgente che è possibile. Ammessa la costante temperatura di queste acque, una prima questione si presenta: è essa dovuta alla loro profondità, appartiene questa temperatura ai terreni molto profondi da cui scaturiscono, è una conseguenza del calore centrale; o invece è dovuta ad una locale azione chimica sotterranea, quale sarebbe quella dei soffioni, posta a poca distanza dal luogo da cui s'alza l'acido borico? Non esito un momento a decidermi per questa seconda origine, ed eccone le ragioni. Il più forte argomento in favore di questa opinione è quello che si deduce dal confronto dell'attuale temperatura delle sorgenti con quella già determinata da oltre mezzo secolo dall'illustre Targioni. È troppo conosciuta l'esattezza di questo Osservatore per potere dubitare dei risultati da lui determinati: oltre che poi le differenze fra le temperature di allora e quelle che oggi si riscontrano, sono così grandi da non potersi spiegare ne con difetto d'istrumento, e molto meno per la poca esattezza della osservazione. L'acqua del Bagno della Scala segnava allora $+33°$R, ora segna $+43$ R. La sorgente della Perla era a $+32°$ R, ora è a $+37$ R. E rispetto a questa seconda sorgente farò notare che la temperatura non si ebbe mai che introducendo il termometro nel zampillo di acqua che scaturisce dal sasso; nè può perciò opporsi che la differenza sia dovuta al modo con cui

questa temperatura è presa. Non è certo il calore centrale quello che può portare queste variazioni di temperatura in così breve tempo, e quando mai si opererebbero in senso contrario a quello accaduto nelle nostre acque. D'altronde poi è troppo naturale di ricorrere, onde spiegare l'alta temperatura delle acque della Morba, a quella qualunque siasi fisico-chimica azione che alla distanza di appena mezzo miglio dalle sorgenti, produce dei torrenti di vapore di acqua ad una temperatura altissima. E trovo così ragione della variazioe della loro temperatura, nel ravvicinarsi che hanno fatto da qualche tempo alcuni soffioni alla Morba. Non è molto che sulle due rive della Possera e appunto verso le sorgenti, sono comparsi molti getti di vapore, uno de' quali potentissimo rimane ancora soffocato da un grosso masso che lo ricopre.

Nè è la sola temperatura delle acque della Morba che, credo debba spiegarsi, attribuendola alla stessa origine del vapore dei soffioni: anche la chimica composizione di queste acque deve per molta parte riferirsi alla stessa cagione. Ad avvalorare questa idea conveniva stabilire la natura chimica dei soffioni. Quali sono adunque i corpi che accompagnano il vapore acqueo dei soffioni? Ho messa tutta la cura possibile onde determinare coo esattezza la composizione di questi vapori. Perciò mi sono occupato di analizzare il gas che nei piccoli soffioni o *putisse*, come diconsi volgarmente, gorgoglia attraverso l'acqua ed il vapore condensato dei grossi soffioni. Nel primo caso non facevo che empire d'acqua una campana graduata di vetro, la tuffavo sotto l'acqua attraverso di cui gorgoglia il gas dei piccoli soffioni, e raccoglievo il gas come si farebbe nella vasca idro pneumatica. Non è mai meno di + 70° o + 76 R la temperatura di questi soffioncelli, ed occorre una certa pratica per fare l'esperienza senza averne troppo danno dal calore. Ho ripetuta l'analisi del gas che esce dalle putisse in un grande numero di casi: la sua composizione è sopra 100 parti, di 72 acido carbonico, 16 d'idrogene solforato e 12 d'azoto. Qualche volta l'idrogene solforato e l'azoto si trovano in minor quantità e cresce la proporzione dell'acido carbonico. La composizione trovata da Payen nel gas dei grandi soffioni, differisce da questa che ho trovato nel gas delle putisse, nelle sole proporzioni relative dei varj gas. Onde condensare il vapore dei grossi soffioni, ho adoperato diversi metodi: ho tenuto per molte ore una storta di vetro non tubulata, immersa colla pancia in basso nell'acqua fredda, che ho fatto rinnovare più

volte. Il collo e l'orifizio della storta erano immersi nel vapore d'un grosso soffione. È una specie di distillazione che ho così fatto: dopo un certo tempo qualche oncia di vapore d'acqua si era condensata nella storta.

Ho anche impiegato il tubo di Liebig, che con tanto vantaggio applichiamo oggi nell'analisi organica per determinare l'acido carbonico. Introduco nel tubo, ora una soluzione di nitrato d'argento, ora d'acetato di piombo, ora l'acqua di calce o di barite, ora il nitrato di barite ec. Succhiando lentamente ad un'estremità e tenendo l'altra nel vapore d'un soffione, si obbliga il vapore a passare attraverso al liquido del tubo. Infine ho anche lasciato per molto tempo esposte al vapore dei soffioni diverse soluzioni reattive contenute in piccole capsule di vetro.

I risultati di queste osservazioni continuate per più giorni, tentate in varie epoche dell'anno, mi hanno messo in grado di bene stabilire la composizione del vapore che esce dai soffioni. L'acido carbonico e l'acido idrosolforico sono i due gas che accompagnano in maggior quantità il vapore d'acqua: l'acido solforoso, l'acido solforico e qualche traccia di acido idroclorico vi si trovano anche, benchè in piccolissima quantità. Ho trovato in una piccola polla a Monte Rotondo, per la quale passa un soffioncello e che perciò bolle continuamente, una grande quantità di zolfo sospeso a modo da renderla lattiginosa, e dell'acido solforico in molta quantità. V'è sciolto pure in quest'acqua il solfato di allumina e di calce.

I prodotti estremamente variati d'apparenza e di natura che si formano intorno ai soffioni, confermano la composizione del loro vapore, che ho trovato direttamente. È sempre l'azione chimica degli acidi dello zolfo che determina questi prodotti, i quali variano secondo la natura chimica del terreno sopra di cui si esercita. È perciò che dai carbonati calcarei e dalle argille si hanno il solfato di calce, il solfato d'allumina, il solfato di ferro ec.

Non ho parlato dell'esistenza dell'acido borico nel vapore dei soffioni, e la ragione è molto buona: non ho potuto riscontrarvi traccia sensibile di questo acido. Payen dice di averne trovato *poco o punto*. L'acqua condensata nella storta, nel modo che ho detto, non mi ha mai mostrato alcun indizio di contenere, anche in piccolissima quantità, quest'acido. Ho dubitato che potesse essere in troppo piccola quantità il liquido condensato, riguardo alla quantità enorme del vapore che per

tanto tempo si fa passare nell'acqua dei lagoni onde giungere a saturarla di acido borico. V'era un mezzo semplice per averne molta di quest'acqua prodotta dal vapor condensato. Sa ognuno il metodo ingegnoso che il Cav. Larderel ha introdotto in questa fabbricazione: è quello dell'applicazione del vapore naturale dei soffioni al riscaldamento delle caldaje di evaporazione. È alla introduzione di questo metodo che in gran parte può attribuirsi l'enorme risultato economico di questa fabbricazione.

Potevo perciò avere molta di quest'acqua prodotta dal vapore condensato: ne ho difatti evaporata una certa quantità, e nulladimeno non vi ho riscontrato alcun indizio d'acido borico. È giusto che io dica che dovevo già all'amicizia del Marchese Ridolfi una osservazione simile, seguita dallo stesso risultato.

Dovrebbesi dunque da questi risultati concludere che l'acido borico non si forma dai soffioni? oppure, per non farsi una dimanda in apparenza tanto assurda, quando si pensa che sono millioni di libbre che si fabbricano dal sig. C.te Larderel da qualche anno, potrebbe mai chiedersi se è l'acido borico che s'innalza col vapore e così si scioglie nell'acqua de' lagoni che attraversa, oppure se è l'acqua dei lagoni che scende negli strati sottoposti ove trova l'acido borico e poi n'è respinta in alto dal vapore?

Che l'acido borico possa ridursi in vapore è un'esperienza di tutti i giorni: non è che in questo stato che c'accorgiamo il più frequentemente della sua presenza, allorchè veggiamo la tinta verde che prende la fiamma dell'alcool io cui è disciolto anche in piccolissima quantità. Si trovano strati di quest'acido che incrostano le pareti di un cratere vulcanico all'Isola di Lipari. Onde decidere che non v'era vapore d'acido borico nei nostri soffioni o che il risultato negativo offerto dal vapor condensato non bastava a trarre questa conclusione, conveniva trovare anche nei nostri soffioni l'acido borico formato e deposto dal vapore come a Lipari, e poscia spiegare perchè mancasse nel vapore condensato sotto le caldaje. Fortunatamente mi sono trovato ai lagoni di Monte Cerboli mentre si stava riparando un soffione. Lo scavo fatto, la molta terra smossa mi hanno messo in grado di seguire la traccia di un soffione, così detto secco, cioè non ridotto a lagone, sino alla profondità di qualche braccio. Ho trovato qua e là a questa profondità una crosta biancastra deposta sulle pareti di quella specie di cratere: questa crosta analizzata si componeva di

solfato di calce e d'allumina, e *di una quantità abbondante d'acido borico*. Sorpreso da questa scoperta, ho richiesto al Direttore dello stabilimento di Monte Ceiboli se gli era accaduto di trovare in simili occasioni strati d'acido borico, e mi fu risposto che accadeva sempre di trovarne delle grosse croste nell'interna rsi intorno al cratere di un soffione secco. A Monte Rotondo ho visto e conservo presso di me, un pezzo di una crosta di acido borico puro che ha la forma di un tubo scavato, nel cui interno passava il vapore. Questi risultati mostrano evidentemente, che l'acido borico si solleva insieme al vapore acqueo e agli altri gas, e che non giunge questo acido alla superficie della terra, perchè forse non conserva il vapore la temperatura sufficiente per mantenerlo allo stato gassoso. L'acido borico si depone allo stato solido a qualche distanza dalla superficie, e l'acqua del lagone, che scende a poca profondità sotto terra, essendo sempre respinta dal vapore del soffione, incontra l'acido e condensato o ancora allo stato gasoso, lo discioglie e a poco a poco rinnovandosi questi contatti, finisce per saturarsene. Così spiegata la presenza dell'acido nei lagoni, rimane ancora spiegato come nell'acqua prodotta dal vapore condensato sotto le caldaje non si trovi acido borico.

Mi rimaneva un fatto, assai difficile a spiegarsi sulle prime, ma che poi invece meglio studiato, m'ha servito a confermare questa spiegazione. Percorrendo i soffioni di Monte Rotondo m'accorsi che sulla superficie del terreno attraverso del quale escivano, e precisamente agli orli di alcuni piccoli crateri ai quali potevo avvicinarmi, esisteva una crosta che mi presentava i caratteri del solfato di calce e degli altri prodotti che avevo visto altrove nelle stesse circostanze. Ne raccolsi una piccola quantità, e trovai che in gran parte *erano composti d'acido borico*. Come mai l'acido borico poteva esser portato alla superficie dal vapore di soffioni non molto grandi e di cui la temperatura oltrepassava appena +80° R? Un'analisi meglio fatta della crosta d'acido borico, mi ha mostrata la causa di questo singolare fenomeno. Ne ho preso un pezzo che era quasi affatto privo di solfato di calce e di allumina, e messo in un tubo a scaldare e con un pezzetto di potassa pura, ho ottenuto uno sviluppo abbondante d'ammoniaca. L'acido borico raccolto alla superficie e presso quei soffioncelli di Monte Rotondo, era dunque almeno in parte, allo stato di borato o sotto-borato d'ammoniaca. È inutile che faccia osservare che gli acidi i più fissi al-

lorchè sono combinati all'ammoniaca, si rendono volatili ad una temperatura molto inferiore, di quella di cui hanno bisogno per volatilizzarsi se non sono uniti a quell'alcali. Ripetendo in seguito con diligenza sopra l'acido borico ottenuto per evaporazione nelle caldaje l'esperimento or ora descritto, ho trovato che vi è sempre qualche traccia più o meno sensibile d'ammoniaca combinata coll'acido. Ho in seguito imparato che nelle fabbriche inglesi, dove l'acido borico toscano è convertito in sotto-borato di soda, si sviluppa coll'evaporazione una quantità abbondante d'ammoniaca.

È dunque certo che l'ammoniaca accompagna sempre l'acido borico, ed è molto probabile che favorisca la sua volatilizzazione, specialmente in quei casi in cui l'acido borico arriva a deporsi alla superficie della terra, e nei quali si conserva allo stato gassoso, anche ad una temperatura non molto alta.

Come si forma questo acido, come si producono gli altri corpi che accompagnano il vapore acqueo dei soffioni? È difficile, impossibile senza ricorrere a delle ipotesi, di rispondere a queste dimande. Forse la meno strana delle ipotesi che si può fare è di ammettere l'esistenza di borati calcarei o magnesiaci, sui quali vengono ad agire gli acidi dello zolfo ad un'alta temperatura.

Come si spiega la produzione delle acque termo-minerali della Morba? È troppo naturale di far dipendere la composizione di queste acque dall'azione chimica qualunque che produce i soffioni. S'intende facilmente come l'idrogene solforato, l'acido carbonico, i carbonati di calce e di magnesia si trovino in queste acque, quando si conceda che il vapore dei soffioni passi attraverso e si condensi in mezzo a delle acque dolci raccolte in caverne poste a poca distanza dai soffioni. Forse un processo analogo a quello con cui si ottiene la soda artificiale, produce il carbonato di soda che è poi ridotto allo stato di bi-carbonato dall'acido carbonico disciolto in tanta abbondanza nelle acque della Morba.

Non è che uno studio più continuato e regolarmente fatto sopra la composizione e la temperatura di quelle acque, che può stabilire quale è il fondamento della spiegazione che ne ho dato.

Pisa Marzo 1841.